

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001097898  
PUBLICATION DATE : 10-04-01

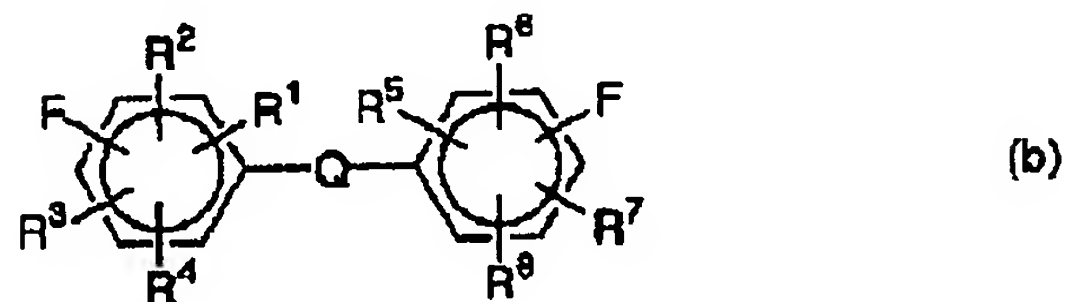
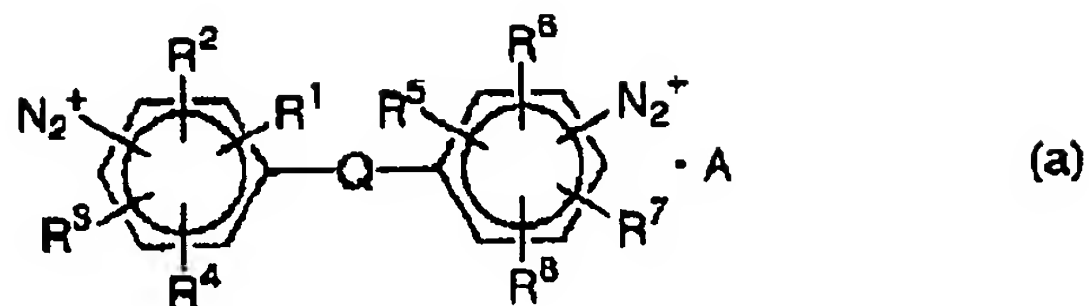
APPLICATION DATE : 30-09-99  
APPLICATION NUMBER : 11278538

APPLICANT : SEIMI CHEM CO LTD;

INVENTOR : IWAI JUNKO;

INT.CL. : C07C 17/093 C07C 25/18 // C07B 39/00

TITLE : METHOD FOR PRODUCING  
FLUORINATED BISPHENYL  
COMPOUND



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a fluorinated bisphenyl compound (formula (b)) on an industrial scale safely under a mild condition.

SOLUTION: This method for producing the fluorinated bisphenyl compound comprises reacting a diazonium compound salt (formula (a)) [R to R<sup>8</sup> are each hydrogen atom or a halogen atom; Q is a single bond, an alkylene group, a halogenated alkylene group, or the like; A is 2X<sup>1</sup> (X<sup>1</sup> is a monovalent anion) or X<sup>2</sup> (X<sup>2</sup> is a bivalent anion) with a fluorine-based Lewis acid.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-97898

(P2001-97898A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) Int.Cl.

識別記号

FI

テ-マ-ト\* (参考)

C 0 7 C 17/093

C 0 7 C 17/093

4 H 0 0 6

25/18

25/18

// C 0 7 B 39/00

C 0 7 B 39/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平11-278538

(71) 出願人 000108030

セイミケミカル株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

(22) 出願日

平成11年9月30日 (1999.9.30)

(72) 発明者 相原 徹人

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

セイミケミカル株式会社内

(72) 発明者 藤江 彩子

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号

セイミケミカル株式会社内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望純 (外1名)

最終頁に続く

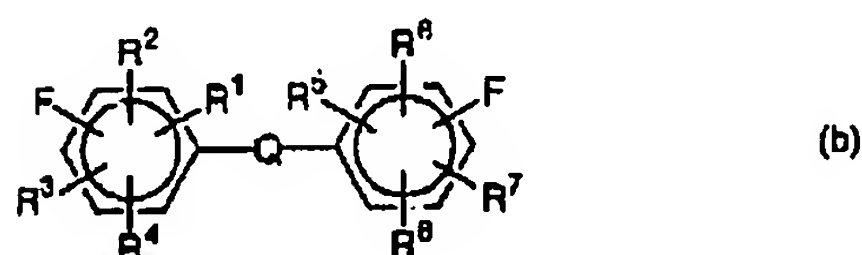
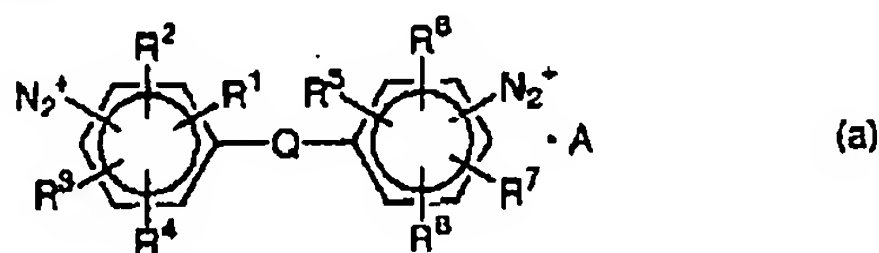
(54) 【発明の名称】 フッ化ビスフェニル化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】工業的規模で安全かつ穏和な条件でフッ化ビスフェニル化合物 (式 (b)) を製造する。

【解決手段】ジアゾニウム化合物塩 (式 (a)) を、フッ素系ルイス酸と反応させる。ただし、 $R^1 \sim R^8$  は水素原子またはハロゲン原子、Qは単結合、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基等、Aは $2X^1$  ( $X^1$  は1価陰イオン) または $X^2$  ( $X^2$  は2価陰イオン)。

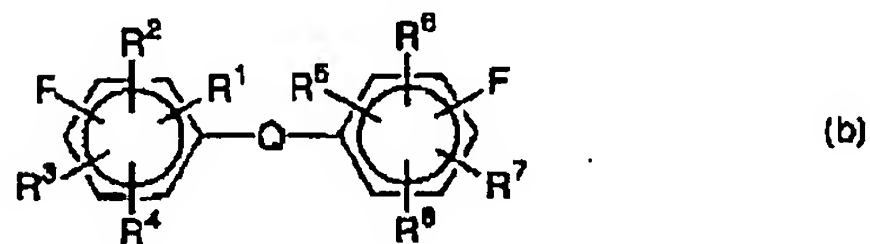
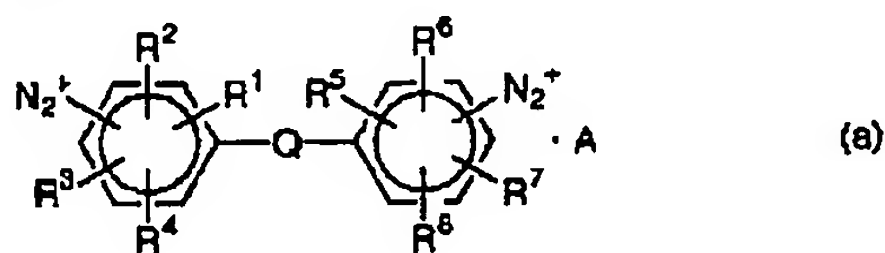
【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(a)で表されるジアゾニウム化合物塩と、フッ素系ルイス酸とを反応させることを特徴とする下記式(b)で表されるフッ化ビスフェニル化合物の製造方法。

## 【化1】



(式(a)および(b)中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子であり、Qは単結合、アルキレン基またはハロゲン化アルキレン基であり、Aは $2X^1$  ( $X^1$ は1価陰イオン)または $X^2$  ( $X^2$ は2価陰イオン)である。また、式(a)中の $R^1 \sim R^8$ と式(b)中の $R^1 \sim R^8$ の結合位置はそれぞれ同一であり、

式(a)の $-N_2^+$ の結合位置に対応する式(b)の結合位置にはフッ素原子が存在する)

【請求項2】式(a)における $R^1 \sim R^8$ のすべてが水素原子であり、Qがメチレン基であり、かつジアゾ基の置換位置が4位および4'位である請求項1に記載のフッ化ビスフェニル化合物の製造方法。

【請求項3】フッ素系ルイス酸がボロントリフルオリド・エーテル錯体である請求項1または2に記載のフッ化ビスフェニル化合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ化ビスフェニル化合物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】芳香族フッ素化合物は、種々の医薬および農薬の合成中間体、または、電子材料用機能性樹脂の合成原料として有用である。特に、4, 4'-ジフルオロジフェニルメタン等のフッ化ビスフェニル化合物は、ポリ(エーテルエーテルケトン)樹脂(PEEK樹脂等)の合成原料として、エレクトロニクス産業、自動車産業、その他の一般産業に使用され、非常に有用な化合物である。

【0003】フッ化ビスフェニル化合物の製造方法として、(1)ジアゾニウムフロリドを無水フッ化水素または80%以上の濃厚なフッ化水素水溶液中で熱分解する方法(特開昭54-132558号)、(2)ジアゾニウムテトラフルオロホウ酸塩を、水との相互溶解度が1

0%以下の有機溶媒の存在下で熱分解する方法(特開昭61-178932号)等が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、(1)の方法は、フッ化水素酸等の毒性、腐食性の強さのため、特殊な装置、特殊な操作を必要とする等、工業的な実施が困難である。また、(2)の方法は、熱分解反応における副生成物の生成を抑制するために、不安定なジアゾニウム塩を脱水、乾燥する必要がある。しかし、ジアゾニウム塩が不安定なため、脱水、乾燥中に分解し、収率が低下する問題がある。また、乾燥中に酸性ガスが発生するため、作業しにくい問題があった。特に、ジアゾニウム化合物塩は、モノジアゾ化合物に比べて安定性が低い問題が認められた。

【0005】一方、分子内にジアゾ基を1個有する芳香族ジアゾニウム化合物の塩にフッ素系ルイス酸を作用させて、分子内にフッ素を1個有する芳香族フッ素化合物を得る方法もある(特開平5-39233号)。しかし、分子内にジアゾ基を2個有する芳香族ジアゾニウム化合物を原料とする方法は、全く記載されておらず、該化合物から芳香族フッ素化合物を高収率で得る方法についても記載されていない。

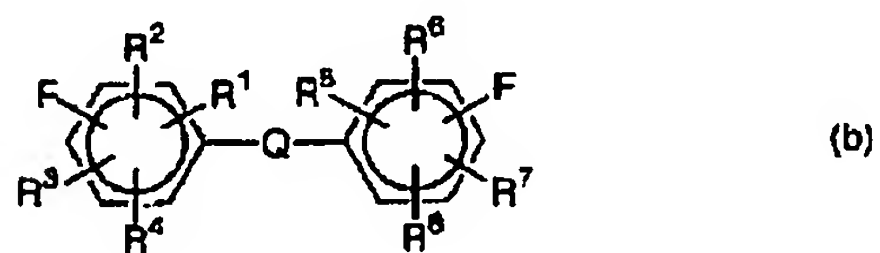
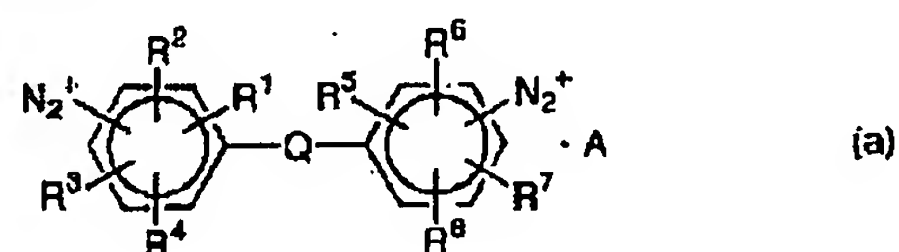
【0006】本発明の目的は、工業的規模で、安全かつ穏和な条件下に、フッ化ビスフェニル化合物を、高収率および高純度で製造する方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記式(a)で表されるジアゾニウム化合物塩と、フッ素系ルイス酸とを反応させることを特徴とする下記式(b)で表されるフッ化ビスフェニル化合物の製造方法を提供する。

## 【0008】

## 【化2】



【0009】(式(a)および(b)中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子であり、Qは単結合、アルキレン基またはハロゲン化アルキレン基であり、Aは $2X^1$  ( $X^1$ は1価陰イオン)または $X^2$  ( $X^2$ は2価陰イオン)である。また、式(a)中の $R^1 \sim R^8$ と式(b)中の $R^1 \sim R^8$ の結合位置はそれぞれ同一であり、式(a)の $-N_2^+$ の結合位置に対応する式(b)の結合位置にはフッ素原子が存

在する)

【0010】

【発明の実施の形態】本発明における出発原料は、式(a)で表されるジアゾニウム化合物塩である。式(a)において、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を示す。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。また、Qは、単結合、アルキレン基またはハロゲン化アルキレン基であり、アルキレン基としては、例えば、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 等が挙げられ、ハロゲン化アルキレン基としては、ペルフルオロアルキレン基が好ましく、例えば、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 等が挙げられる。さらに、Xは $2X^1$  ( $X^1$ は1価陰イオン)または $X^2$  ( $X^2$ は2価陰イオン)であり、1価陰イオンとしては、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、2価陰イオンとしては $SiF_6^{2-}$ 等が挙げられる。

【0011】ジアゾニウム化合物塩(式(a))としては、4,4'-ジアゾジフェニルメタン・ $2BF_4^-$ 、3,3'-ジアゾ-4,4'-ジクロロジフェニルメタン・ $2BF_4^-$ 、3,3'-ジアゾ-4,4'-ジフルオロジフェニルメタン・ $2BF_4^-$ 、4,4'-ジアゾ-3,3'-ジクロロジフェニルメタン・ $2BF_4^-$ 、4,4'-ジアゾ-3,3'-ジフルオロジフェニルメタン・ $2BF_4^-$ 、4,4'-ジアゾ-2,2',3,3'-テトラフルオロジフェニルメタン・ $2BF_4^-$ 等が挙げられる。

【0012】式(a)中の $R^1 \sim R^8$ と、式(b)中の $R^1 \sim R^8$ の結合位置とはそれぞれ同一であり、式(a)中の $-N_2^+$ の結合位置に対応する式(b)中の結合位置にはフッ素原子が存在する。本発明の方法は、フッ化ビスフェニル化合物(式(b))の有用性の点で、式(b)における2つのベンゼン環におけるQの結合位置を1位とした場合に4位および4'位にフッ素原子を有するフッ化ビスフェニル化合物の製造方法として好適である。特に、式(a)における $R^1 \sim R^8$ がすべて水素原子であり、Qがメチレン基であり、かつ2つのジアゾ基の置換位置が4位、および4'位であるジアゾニウム化合物塩(a)を用いて得られる4,4'-ジフルオロジフェニルメタンの製造方法として好適である。

【0013】また、本発明の方法は、式(a)で表されるジアゾニウム化合物塩の中でも、コスト面から、Aが $BF_4^-$ であるジアゾニウム化合物塩(a)を用いるのが好適である。

【0014】フッ素系ルイス酸とは、分子内にフッ素原子を有する電子対受容化合物であり、特に限定されない。また、フッ素系ルイス酸はエーテル系溶媒との錯体を形成していてもよい。該エーテル系溶媒としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、n-ブチルメチルエーテル等が挙げられる。フッ素

系ルイス酸の具体例としてボロントリフルオライド( $BF_3$ )・ジメチルエーテラート、 $BF_3$ ・ジエチルエーテラート等の $BF_3$ ・エーテル錯体、5フッ化アンチモン、5フッ化リン、5フッ化砒素、5フッ化ビスマス、フッ化アルミニウム、フッ化第二鉄、フッ化亜鉛、フッ化チタン、フッ化ジルコニウム、フッ化第二スズ等が好ましく、取り扱いの容易さから特に $BF_3$ ・エーテル錯体が好ましい。本発明において、これらのフッ素系ルイス酸(エーテル系溶媒との錯体である場合は錯体として)の使用量は、式(a)で表されるジアゾニウム化合物塩の重量に対して、通常0.1~50倍重量が好ましく、特に好ましくは1~10倍重量である。

【0015】本発明の方法において、式(a)で表されるジアゾニウム化合物塩と、フッ素系ルイス酸との反応は、反応溶媒の存在下または非存在下に実施でき、溶媒の非存在下に実施するのが好ましい。

【0016】溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチル燐酸トリアミド等を単独であるいはこれらの混合溶媒などが挙げられる。反応溶媒の使用量は、ジアゾニウム化合物塩(式(a))に対して0.01~100倍重量が好ましく、1~10倍重量が特に好ましい。

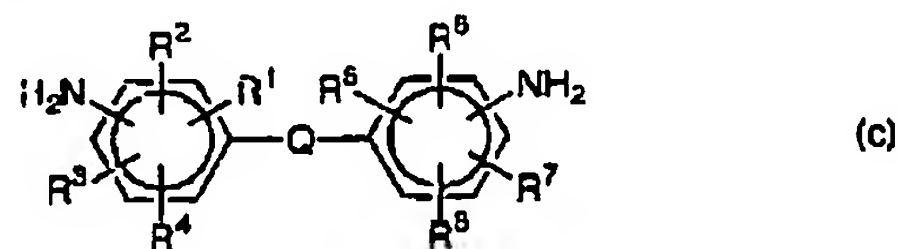
【0017】反応温度は、通常、50~150℃が好ましく、60~100℃が特に好ましい。反応時間は、一般に10分~10時間程度が好ましい。また、反応圧力は、常圧~10k.g/cm<sup>2</sup>(絶対圧)が好ましく、特に常圧が好ましい。

【0018】本発明の反応の系中には、反応を促進させる目的で触媒等を添加してもよいが、本発明の反応は触媒を存在させなくても十分に進行しうることから、触媒の非存在下で反応を行なうのが好ましい。

【0019】出発原料として用いられる式(a)で表されるジアゾニウム化合物塩は、各種の方法にしたがって製造できる。例えば、下記式(c)で表されるアミン誘導体の2つのアミノ基をジアゾ化することによって製造できる。

【0020】

【化3】



【0021】(式中の $R^1 \sim R^8$ 、およびQは式(a)中のものと同じである)

【0022】ジアゾ化は、溶媒中、酸の存在下、式(c)で表されるアミン誘導体を亜硝酸金属塩と反応さ

せることにより実施できる。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。酸としては、フルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、フルオロアンチモン酸等が挙げられる。亜硝酸金属塩としては、例えば、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム等が挙げられる。亜硝酸金属塩の使用量は、式(c)で表されるアミン誘導体に対して、1.5~10倍モルが好ましく、特に2~5倍モルが好ましい。この反応は、通常、好ましくは-30~50℃、特に好ましくは-10~30℃で行なわれる。また、反応時間は数秒~数時間程度が好ましい。

【0023】フッ化ビスフェニル化合物(式(b))としては、4,4'-ジフルオロジフェニルメタン、3,3'-ジフルオロ-4,4'-ジクロロジフェニルメタン、3,3',4,4'-テトラフルオロジフェニルメタン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフルオロジフェニルメタン、2,2',3,3',4,4'-ヘキサフルオロジフェニルメタン等が挙げられる。

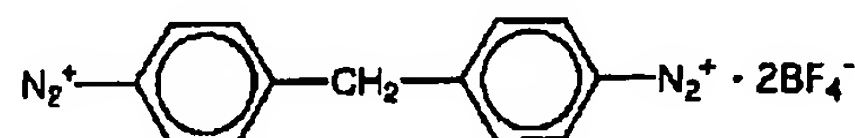
【0024】

【実施例】以下に本発明を実施例をあげて具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0025】(参考例1) 内容積500mlのガラス製反応フラスコに、n-ヘキサン108g、42%ホウフッ化水素酸81g、および4,4'-ジアミノジフェニルメタン12.0gを入れ、さらに、亜硝酸ナトリウム8.77gを水道水17.2gに溶解した溶液を、0~5℃で10分かけて滴下した後、温度を保持して1時間攪拌した。生成した固形分を減圧ろ過し、冷メタノール24mlおよびイソプロピルエーテル24mlで洗浄し、下記式で表されるジアゾニウム化合物塩を得た。

【0026】

【化4】

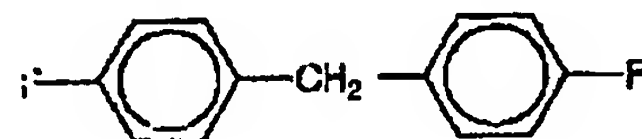


【0027】(実施例1) 内容積300mlのガラス製反応フラスコに、参考例1で得られたジアゾニウム塩全量と、ボロントリフルオライド・ジメチルエーテラート120mlとを入れ、70~80℃で2時間攪拌して反応させた。このとき、ガスの発生が認められた。その後、20℃まで冷却し、反応混合物を氷水96g中に投入して、析出物を分取した。析出物をトルエン100mlで2回抽出し、さらに、5%炭酸水素ナトリウム水溶液100mlで洗浄した。さらに15%食塩水100mlで洗浄を行った後、溶媒を減圧留去し、反応生成物9.9gを得た。得られた反応生成物を<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, TMS)で、同定したところ、下記式で表される

4,4'-ジフルオロジフェニルメタンであった。4,4'-ジアミノジフェニルメタンからの収率は80%であった。

【0028】

【化5】



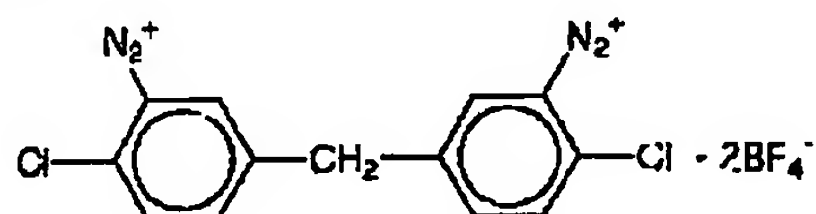
【0029】<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, TMS) σ(ppm): 6.94~7.14(m, 8H), 3.92(s, 2H)。

<sup>19</sup>F-NMR(CDC1<sub>3</sub>, TMS) σ(ppm): -117.65(m, 2F)。

【0030】(参考例2) 内容積500mlのガラス製反応フラスコに、n-ヘキサン108g、42%ホウフッ化水素酸81g、および3,3'-ジアミノ-4,4'-ジクロロジフェニルメタン16.2gを入れ、さらに、亜硝酸ナトリウム8.77gを水道水17.2gに溶解した溶液を、0~5℃で10分かけて滴下した後、温度を保持して1時間攪拌した。生成した固形分を減圧ろ過し、冷メタノール24ml、およびイソプロピルエーテル24mlで洗浄し、下記式で表されるジアゾニウム化合物塩を得た。

【0031】

【化6】

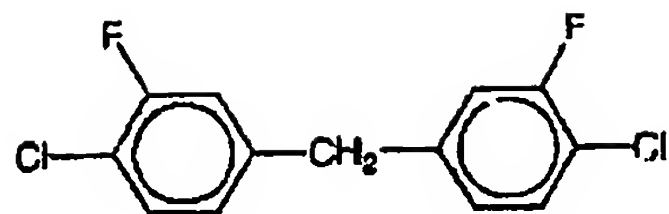


【0032】(実施例2) 内容積300mlのガラス製反応フラスコに、参考例2で得たジアゾニウム塩全量と、ボロントリフルオライド・ジメチルエーテラート120mlとを入れ、70~80℃で2時間攪拌して反応させた。このとき、ガスの発生が認められた。その後、20℃まで冷却し、反応混合物を氷水96g中に投入して析出物を分取した。析出物を、トルエン100mlで2回抽出し、有機層を5%炭酸水素ナトリウム水溶液100mlで洗浄した。さらに、15%食塩水100mlで洗浄を行った後、溶媒を減圧留去し、再結晶による精製を行い、反応生成物12.4gを得た。得られた反応生成物を<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, TMS)で同定したところ、下記式で表される4,4'-ジクロロ-3,3'-ジフルオロジフェニルメタンであった。3,3'-ジアミノ-4,4'-ジクロロジフェニルメタンからの収率は75%であった。

【0033】

【化7】





【0034】(比較例1)実施例1におけるボロントリフルオライド・ジメチルエーテラートの代わりにトルエンを用いること以外は同様にして反応、後処理、および

減圧蒸留を行い、4,4'-ジフルオロジフェニルメタン5.2g(4,4'-ジアミノジフェニルメタンからの収率は42%)を得た。

【0035】

【発明の効果】本発明の方法によれば、工業的規模で安全に、かつ、穏和な条件下に、目的とするフッ化ビスフェニル化合物を高収率で製造できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 岩井 純子  
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号  
セイミケミカル株式会社内

Fターム(参考) 4H00G AA02 AC30 BE56 EA22

BEST AVAILABLE COPY